



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 101 42 121.4

Anmeldetag: 30. August 2001

Anmelder/Inhaber: CertusDur GmbH, 57258 Freudenberg/DE

Bezeichnung: Neue Fluoreszenzfarbstoffe und Fluoreszenzfarbstoff-Konzentrate zur Fluoreszenzmarkierung von Schmierstoffen und zur Feststellung von Leckage in Schmierstoff-Systemen

IPC: C 10 M, C 07 F

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 8. März 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag



Wallner

Anmelder:

CertusDur GmbH
Am Kochsfeld 12
D-57258 Freudenberg

5

**Neue Fluoreszenzfarbstoffe und Fluoreszenzfarbstoff-Konzentrate
zur Fluoreszenzmarkierung von Schmierstoffen und zur Feststel-
lung von Leckage in Schmierstoff-Systemen.**

10

Beschreibung

In verschiedensten technischen Anlagen und Anwendungsberei-
chen, z.B. in Hydraulik-Systemen, in Flugzeugtriebwerken, im Au-
tomotiv-Bereich, ist es besonderes wichtig Undichtigkeiten und
15 Leckagen frühzeitig zu erkennen. Hierdurch können unter anderem
Maschinenausfälle, Wartungs- und Reparaturaufwand minimiert wer-
den. Zusätzlich kann hierdurch die Betriebssicherheit der Systeme
erhöht werden um z.B. Personen- oder Umweltschäden zu vermei-
den. Zur Feststellung einer Leckage an einem Schmierstoffsystem
20 können unterschiedliche Verfahren herangezogen werden. Zu den
höchstsensitiven Verfahren gehören die optischen Lokalisierungen
der Leckage. Durch die Markierung der in den entsprechenden An-
lagen vorhandenen Schmierstoffe mit Fluoreszenzfarbstoffen lässt
sich die Auffindung einer Leckage in einem Schmierstoffsystem
25 optimieren. Im Falle einer Undichtigkeit tritt dann, neben dem
Schmiermittel, auch Fluoreszenzfarbstoff aus. Durch die Anregung
des austretenden Fluoreszenzfarbstoffs mit Licht (z.B. einer UV-
oder Schwarzlichtlampe) kann auf der Oberfläche die Fluoreszenz
des Farbstoffes beobachtet werden.

30

Um den Aufwand der Markierung des Schmierstoffs in der ent-
sprechenden Anlage so gering wie möglich zu halten, ist es er-
forderlich, dass der fluoreszierende Farbstoff in Form eines
flüssigen Fluoreszenzfarbstoff-Konzentrats, am vorteilhaftesten
35 auf Ölbasis, zur Verfügung steht. In diesem Fall kann das Fluo-

reszenzfarbstoff-Konzentrat dem Schmierstoffsystem der entsprechenden Anlage zugegeben werden und vermischt sich dort mit dem Schmierstoff. Um möglichst wenig des Fluoreszenzfarbstoff-Konzentrats in das Schmierstoffsystem einbringen zu müssen,
5 sollte das Fluoreszenzfarbstoff-Konzentrat mit dem Farbstoff so hoch konzentriert sein wie irgend möglich.

Bis zum heutigen Zeitpunkt wurde eine Vielzahl von Fluoreszenzfarbstoffen, wie z.B. Rhodamine, Oxazine oder Cumarine, entwickelt, die eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute besitzen und sich mit einer UV-Lampe anregen lassen. Diese Farbstoffe sind jedoch nicht besonders gut öllöslich. In der Regel können ca. 2
10 Gramm von diesen Farbstoffen in einem Liter Öl gelöst werden. Um die Fluoreszenz dieser Farbstoffe bei einer UV-Anregung mit blo-
15 ßem Auge gut erkennen zu können, ist eine Konzentration dieser Farbstoffe von ca. 0,2 Gramm pro Liter Öl erforderlich. Aus diesem Grund lassen sich mit diesen Farbstoffen nur Fluoreszenzfarbstoff-Konzentrate herstellen, die ein Verhältnis von Fluoreszenzfarbstoff-Konzentrat zu Schmierstoff von eins zu zehn zu-
20 lassen.

Bei dem 1981 eingereichten U.S. Patent (4,278,444) der Firma Mobil Oil Corporation wird das Farbstoffkonzentrat „Color No.
131 Super Concentrate“ der Firma Morton Chemical Company verwendet. Dieses Fluoreszenzfarbstoff-Konzentrat bestehend aus dem
25 Fluoreszenzfarbstoff „Fluorescent Yellow“ und dem Lösemittel Petroleum. Dieses flüssige Fluoreszenzfarbstoff-Konzentrat zeigt, bei einer Anregung mit einer UV-Lampe, noch eine gut erkennbare Fluoreszenz bis zu einem Verdünnungsverhältnis von Fluoreszenzfarbstoff-Konzentrat zu Schmierstoff von eins zu tau-
30 send.

Aufgrund der Sicherheitsbestimmungen haben sich zum Einfärben von Schmierstoffen mit Fluoreszenzfarbstoff-Konzentraten in der
35 Praxis Lösemittel bewährt, die der Verordnung über brennbare

Flüssigkeiten (VbF) AIII entsprechen. Das Lösemittel Petroleum des oben beschriebenen Konzentrats (Farbstoffkonzentrat „Color No. 131 Super Concentrate“) entspricht nicht dieser Spezifikation und ist daher für eine Reihe von Einsatzgebieten ungeeignet.

5

Aus den oben genannten und seit langem bekannten Fluoreszenzfarbstoffen wie Rhodaminen, Oxazinen und Cumarinen lassen sich ebenfalls Fluoreszenzfarbstoff-Konzentrate herstellen, hierzu sind jedoch Lösemittel wie Ethanol oder Nitrobenzol zu verwenden. Aufgrund der oben genannten Anforderung der Verordnung über brennbare Flüssigkeiten AIII sind derartige Fluoreszenzfarbstoff-Konzentrate nicht einsetzbar. Des weiteren scheiden Lösemittel wie Nitrobenzol, aufgrund Ihrer Giftigkeit in nahezu allen Fällen, völlig aus. So z.B. wird Nitrobenzol nach EG-Richtlinien als krebserregend, giftig und umweltgefährdend eingestuft.

15

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von neuen Fluoreszenzfarbstoffen und Fluoreszenzfarbstoff-Konzentraten zur Fluoreszenzmarkierung von Schmierstoffen auf Pyrromethendifluoroborat-Komplex-Basis, der allgemeinen Formel (I), sowie deren Einsatz zur Feststellung von Leckagen in Schmierstoff-Systemen.

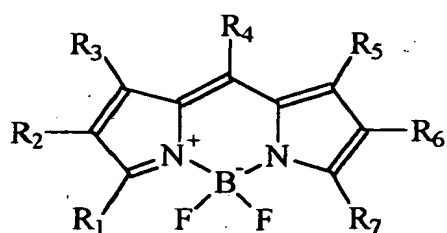
20

Aus den neuen Fluoreszenzfarbstoffen können Fluoreszenzfarbstoff-Konzentrate hergestellt werden, die auf Oktansäure als Flüssigkeit basieren. Diese Flüssigkeit entspricht der VbF AIII-Flammpunktspezifikation. Des weiteren kann das Fluoreszenzfarbstoff-Konzentrat in beliebigem Verhältnis mit Öl gemischt werden. Aus diesem Grund lassen sich mit diesem Fluoreszenzfarbstoff-Konzentrat Fluoreszenzfarbstoff-Konzentrate auf Ölbasis herstellen. Zudem stellt diese Flüssigkeit (Oktansäure) selbst kein Lösemittel dar und kann auch in lösemittelkritischen Anwendungen eingesetzt werden. Des weiteren ist es mit dieser Erfindung möglich ein Fluoreszenzfarbstoff-Konzentrat zu erstellen, das, bei einer Anregung mit einer UV-Lampe, noch eine mit dem

35

Auge gut erkennbare Fluoreszenz zeigt, bis zu einem Verdünnungsverhältnis von Fluoreszenzfarbstoff-Konzentraten zu Schmierstoff von eins zu zweitausend. Damit ist es möglich, die Menge des in das Schmierstoff-System einzubringenden Fluoreszenzfarbstoff-Konzentrats deutlich zu verringern.

Die Gruppe der Pyrromethen-Farbstoffe besitzt eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute ($> 80 \%$). Die Absorptionsmaxima der hier aufgeführten Fluoreszenzfarbstoffe liegen im Wellenlängenbereich von 390 bis 525 nm, die Fluoreszenzmaxima liegen im Wellenlängenbereich von 427 bis 545 nm. Aufgrund einer breiten Absorptionsbande im ultravioletten Spektralbereich (Fig. 1), lassen sich diese Farbstoffe besonders gut mit Schwarzlichtlampen (Wellenlänge ~ 366 nm) zur Fluoreszenz anregen. Bedingt durch die starke Fluoreszenz können diese Farbstoffe auch bei erheblicher Verunreinigung der Öle und Fette eingesetzt werden. Die Fluoreszenz des Fluoreszenzfarbstoff-Konzentrats ist so hoch, dass diese selbst bei einer 2000fachen Verdünnung des Fluoreszenzfarbstoff-Konzentrats mit Öl bei einer Anregung mit einer handelsüblichen Schwarzlichtlampe noch gut mit dem bloßen Auge beobachtet werden kann.



Formel (I)

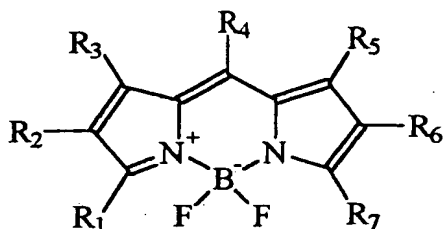
Die Substituenten R_1 , R_2 , R_3 , R_5 , R_6 und R_7 können unabhängig Wasserstoff oder Alkylketten der Form C_nH_{2n+1} mit $n = 1 - 3$ C-Atomen bedeuten. Des weiteren können die Substituenten R_1 , R_2 und R_6 , R_7 Teil eines ankondensierten Ringsystems der Form C_4H_4 bedeuten. Der Substituent R_4 bedeutet eine Alkylkette der Form C_nH_{2n+1} mit $n = 4 - 10$ C-Atomen.

Herstellung der Fluoreszenzfarbstoff-Konzentrate am Beispiel des 4,4-Difluor-2,6-diethyl-1,3,5,7-tetramethyl-8-heptyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene in Oktansäure

- 5 In eine Lösung von 50,0 g (0,41 mol) 2,4-Dimethyl-3-ethylpyrrol in 410 ml Methylenchlorid werden unter Rühren bei Raumtemperatur innerhalb von 30 Minuten tropfenweise 100 g (0,62 mol) Oktansäurechlorid zugeführt. Die Reaktionsmischung wird für 60 Minuten unter Rückfluss (40°C) erhitzt. Die abgekühlte Mischung wird mit
- 10 3500 ml n-Pentan versetzt und über 15 Stunden verrührt. Das Lösungsmittelgemisch Methylenchlorid / n-Pentan wird am Rotationsverdampfer abdestilliert. Es bleibt ein dunkelrotes zähflüssiges Gemisch zurück. Durch Zugabe von 1700 ml Toluol wird daraus eine Suspension hergestellt. Unter Rühren bei Raumtemperatur werden
- 15 langsam 41 ml (0,30 mol) Triethylamin zugeführt. Das Reaktionsgemisch wird für weitere 15 Minuten gerührt. Unter weiterem Rühren werden tropfenweise 145 ml (1,15 mol) Bortrifluorid-Diethylether-Komplex zugegeben. Unter UV-Licht kann eine grüne Fluoreszenz beobachtet werden. Das Gemisch wird unter Rühren für
- 20 15 Minuten auf 80°C erhitzt, danach wird es auf 40°C abgekühlt und mit insgesamt 2000 ml warmen Wasser ausgeschüttelt. Hierdurch wird das nicht umgesetzte Oktansäurechlorid in Oktansäure überführt. Des weiteren werden wasserlösliche Verunreinigungen
- 25 in die wässrige Phase eingetragen. Die organische Phase wird für 18 Stunden über Magnesiumsulfat (wasserfrei) getrocknet. Nach Abfiltrieren des Magnesiumsulfats wird das Lösungsmittelgemisch bestehend aus Toluol, Triethylamin und unverbrauchtem Bortrifluorid-Diethylether-Komplex am Rotationsverdampfer abdestilliert. Es wird ein dunkelroter zähflüssiger Rückstand erhalten.
- 30 Die Isolierung (Reinigung) des Farbstoffes kann durch Säulenchromatographie (Chloroform / Kieselgel) erfolgen. Zum Herstellen des Fluoreszenzfarbstoff-Konzentrates ist der gereinigte Farbstoff in hoher Konzentration in Oktansäure zu lösen.

Patentansprüche

1. Herstellung, Vertrieb und Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



Formel (I)

zum Einfärben von Schmierstoffen, sowie deren Einsatz zur Feststellung von Leckagen.

- Die Substituenten R_1 , R_2 , R_3 , R_5 , R_6 und R_7 bedeuten unabhängig von einander Wasserstoff oder Alkylketten der Form C_nH_{2n+1} mit $n = 1 - 3$ C-Atomen. Des weiteren bedeuten die Substituenten R_1 , R_2 und R_6 , R_7 Teil eines ankondensierten Ringsystems der Form C_4H_4 . Der Substituent R_4 bedeutet eine Alkylkette der Form C_nH_{2n+1} mit $n = 4 - 10$ C-Atomen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Verbindung (I) zum Einfärben von Schmierstoffen verwendet wird.

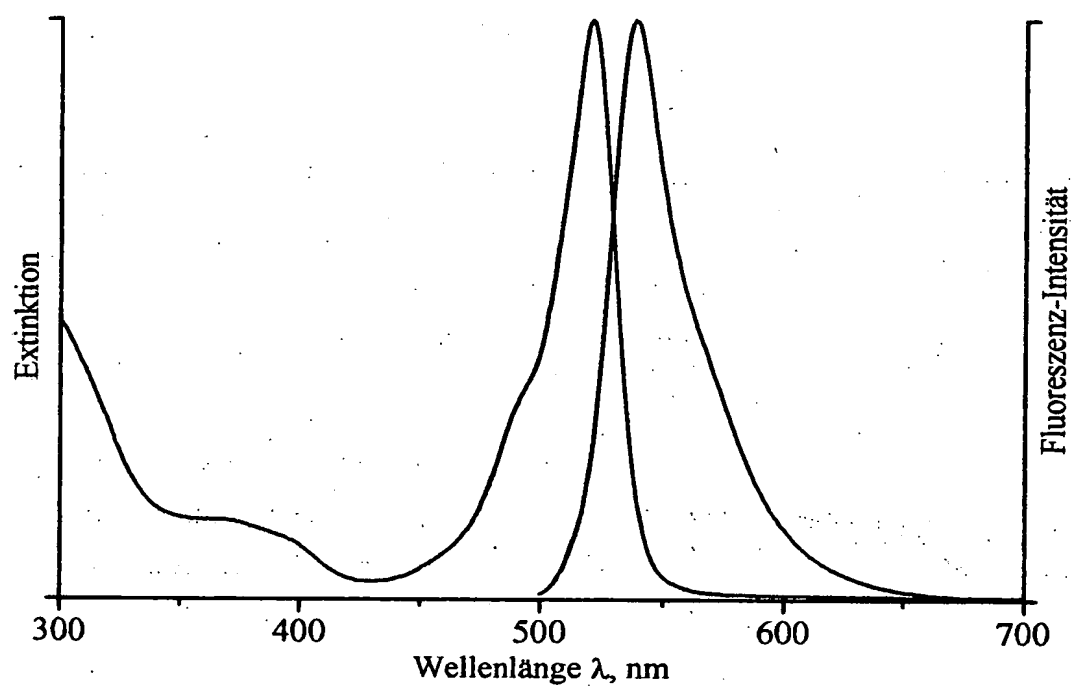
3. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Verbindung (I) zum Einfärben von Flüssigkeiten verwendet wird.

4. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Verbindung (I) verwendet wird um diese in Oktansäure zu lösen, um daraus ein Fluoreszenzfarbstoff-Konzentrat herzustellen.

5. Verwendung nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Verbindung (I) zur Feststellung von Leckagen eingesetzt wird.

Abbildungen

- 5 Absorptions- und Fluoreszenzspektren in Ethanol am Beispiel des 4,4-Difluor-2,6-diethyl-1,3,5,7-tetramethyl-8-heptyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene



- 10 Fig 1: 4,4-Difluor-2,6-diethyl-1,3,5,7-tetramethyl-8-heptyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene